

奎屯市大气 VOCs 浓度水平及物种的年变化^①郭宇宏¹, 朱俏俏^{1,2,3}, 杨春¹, 杨荣江⁴, 谷超¹,
张小啸⁵, 刘文江⁵, 田青⁴(1 新疆维吾尔自治区环境监测总站,新疆 乌鲁木齐 830011; 2 浙江省经济信息中心(浙江省应对气候变化和低碳发展合作中心,浙江 杭州 310006; 3 浙江大学环境科学与工程学科博士后流动站,浙江 杭州 310027;
4 奎屯市环境保护监测站,新疆 奎屯 833200; 5 中国科学院新疆生态与地理研究所,荒漠与绿洲生态国家重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:为获取到实时的大气挥发性有机物(VOCs)浓度组成及其日变化特征,2013—2015 年在新疆奎屯市环境监测站高 20 m 的楼顶采用 TH-300 大气挥发性有机物快速在线监测仪器进行了为期 3 a 的观测。结果显示,奎屯市 TVOCs 浓度年均值范围 66.0~80.7 ppbv,低碳烷烃、低碳烯烃、高碳烷烃、苯系物和高碳烯烃为主要的五类 VOCs,其浓度之和占 TVOCs 浓度的 84.1%。奎屯市冬季 VOCs 浓度值是年均值 1.5 倍、冬夏 VOCs 浓度相差 3 倍左右,与其他城市相比,大气挥发性污染物浓度水平整体是偏高。与前两年相比,2015 年大气中卤代烃、苯系物、含氧(氮)VOCs 的百分含量明显提升,分别上升 15.6 个百分点、6.5 个百分点、5.9 个百分点,大气 VOCs 有毒有害成分比例提升。由于在各类挥发性有机物中,相同的条件下卤代烃与其它有机物相比,更容易发生光化学反应,因此,从卤代烃夏季含量很高的变化趋势看,奎屯市夏季发生光化学反应的能力不断增强。

关键词: 大气 VOCs; 物种; 浓度水平; 年月季变化; 特征**文章编号:** 1000-6060(2019)02-0280-08(0280~0287)

大气挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是生成臭氧的重要前体物之一。多年来,经二次转化的臭氧和细粒子污染成为我国突出的环境问题和研究的前研热点,VOCs 具有很高的反应活性,是生成臭氧的重要前驱物^[1-3]。国务院大气联防联控指导意见中,防控目标转为大气臭氧和细粒子,VOCs 已经成为今后大气污染防治的污染物,但相关研究十分欠缺,是目前的薄弱环节。

近年来,近年来,随着大气污染成因研究的深入,世界各国越来越重视 VOCs 的污染问题。大气 VOCs 种类繁多,个别 VOCs 物质(苯系物、含氮有机物、含氧有机物)有毒有害及致癌作用,对人体健康有很大的危害。由于 VOCs 不仅能引发城市光化学烟雾,还会造成大气中细颗粒物浓度明显增加,从而引发严重的雾霾天。我国对于 VOCs 组成特征和污

染状况的研究正在不断发展完善,解鑫等^[4]和赵建国等^[5]先后分析了广州市城区和 33 个工业排放源的 VOCs 浓度变化规律及组成特征;徐志强等^[6],费金岩等^[7]和徐锋等^[8]均采用 GC/Ms 方法分析了上海、抚顺、绍兴等地城区或工业区大气 VOCs 的分布和组成特征及污染状况;刘泽常等^[9]分析 2010 年济南市夏季 56 种 VOCs 污染特征及其与气象条件的关系;朱丽波等^[10]基于近 7 a 来的连续监测数据,研究表明宁波市检测出的 94 种 VOCs 的主要成分包括饱和烷烃、芳烃、烯烃、卤代烃、卤代芳烃、含氧有机物等,有 37 种属有毒有害物质,其中苯系物含量最高。可挥发性有机物 VOCs 中卤代物和含苯污染物如苯胺类、苯酚类、硝基苯类、苯甲醛等物质对人有强的致毒、致畸、致癌等危害性,这类物质引起的突发性环境问题具有危害时间长和影响深等特点。

^① 收稿日期:2018-05-24; 修订日期:2018-07-27

基金项目:新疆自然科学基金项目(2013211A045)

作者简介:郭宇宏(1967-),女,博士,高级工程师,主要研究方向为大气环境学。E-mail: 723776006@qq.com

通讯作者:朱俏俏。E-mail: zqq@zei.gov.cn

本研究选取奎屯市,通过对 2013—2015 年在线监测的 103 种 VOCs 进行对比研究,分析不同类型 VOCs 浓度水平及其对环境空气质量的影响,明确指出当地 VOCs 浓度高,组成复杂,对当地空气质量影响较大,需要严格治理,从源头上减少 VOCs 的排放量,防范臭氧污染,研究结果将为控制和治理石油基地大气污染物提供科学依据。

1 研究方法

1.1 研究区概况

本文选取新疆北疆奎屯市作为研究区(图 1)。奎屯市南面毗邻克拉玛依市独山子区,西邻乌苏市,东与沙湾县接壤,2014 年末全市总人口 15.34×10^4 人,城市建成区面积为 31.74 km^2 ,是“奎独乌”区域人口最多的城市。该区域南依天山山脉,北部延伸至准格尔盆地,受天山山脉影响,地势由南向北倾斜,由南向北依次为高山、中低山、丘陵、平原、沙漠五个地形带。丘陵和平原地区面积约 $1 \times 10^4 \text{ km}^2$,该区地貌较为复杂,耕地面积约 1500 km^2 ,园林约 2700 km^2 ,草地 2100 km^2 ,城镇占地 1300 km^2 ,水域 2170 km^2 ,沙漠 7000 km^2 。

1.2 数据来源

1.2.1 获取数据 本文使用 TH-300 大气挥发性有机物快速在线监测系统获取奎屯市 VOCs 实时浓度值。先通过电制冷超低温(-150°C)空管捕集技术实现大气 VOCs 的捕集,再依据美国 EPA TO-15

法使用 GC/MS 分析系统分析 103 种 VOCs 组分。2013—2015 年共获取奎屯市大气环境中挥发性有机物 VOCs 浓度小时监测数据共 530 万个,有效率 90.3%。

1.2.2 质量控制 为保证基础数据的有效性、规范性和准确性,针对 VOCs 监测数据,制定科学、规范的数据 QA/QC 标准,采用采样流量的校准,质谱调谐、空白实验、仪器标定、日校准等质量控制方法。空白的测定通过(关闭进样阀)零进样或是以高纯氮作为样品进行分析,以检查仪器系统内部是否有吸附或是污染状况。采集 300 ml 氮气(或零空气)进入预浓缩系统(流量 $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,采集 5 min),热解吸后用 GC/FID/MS 分析仪进行测试,检验系统的 VOCs 空白浓度,各 VOCs 浓度低于其检出限,系统空白合格。利用仪器软件制备 13 种低碳烃 FID 分析的标准曲线,89 种 VOCs MS 分析的标准曲线;线性相关系数 $R^2 \geq 0.990$ 。每天 24:00 时对 VOCs 在线监测仪器通入 4 ppbv 浓度的 104 种混合标气,定量结果在 $2.8 \sim 5.2 \text{ ppbv}$ 范围为合格。若每种物质的误差率不超过 30% 则认为仪器稳定可靠,可以用于监测,若超出范围就需重新标定。

1.2.3 数据分类 根据文献方法,将 103 种 VOCs 分成低碳($\text{C}_2 - \text{C}_5$)烷烃、卤代烃、低碳($\text{C}_2 - \text{C}_5$)烯烃、含氧 VOCs、炔烃、高碳($\text{C}_6 - \text{C}_{12}$)烷烃、苯系物、高碳($\text{C}_6 - \text{C}_{12}$)烯烃等共 8 类 VOCs。各类 VOCs 包括的 VOCs 组分见表 1。



图 1 研究区分布及其周边环境

Fig. 1 Distribution of study area and surrounding environment

表 1 各类 VOCs 所包括组分
Tab.1 All types of VOCs include components

VOCs 类别	包含 VOCs 组分	数目
低碳 (C ₂ - C ₅) 烷烃	乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、环戊烷、异戊烷、正戊烷	7
低碳 (C ₂ - C ₅) 烯烃	乙烯、丙烯、反-2-丁烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、1,3-丁二烯、1-戊烯、异戊二烯、顺-2-戊烯	9
高碳 (C ₆ - C ₁₂) 烷烃	2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2,4-二甲基戊烷、甲基环戊烷、2-甲基己烷、2-甲基庚烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、3-甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、甲基环己烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、异丙烷、正丙烷、正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷	25
高碳 (C ₆ - C ₁₂) 烯烃	1-己烯	1
炔烃	乙炔	1
苯系物	苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、间甲乙苯、对甲乙苯、1,3,5-三甲基苯、邻甲乙苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3,5-三甲基苯、间-二乙基苯、对二乙基苯	14
卤代烃	氟利昂 114、氟利昂 11、氟利昂 113、氯甲烷、溴甲烷、氯乙烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、一溴二氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二溴乙烷、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、顺-1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、顺-1,3-二氯丙烷、反-1,3-二氯丙烷、四氯乙烷	23
含氧 VOCs	甲基叔丁基醚、丙酮、甲基乙基酮、2-丁酮、2-戊酮、3-戊酮、2-甲基丙烯醛、丙烯醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、正己醛	12

2 结果与分析

2.1 年均浓度水平及变化

2013—2015 年,奎屯市年总 VOCs 浓度均值为 66.0~80.7 ppbv,各类 VOCs 浓度占 TVOCs 浓度的百分比大小顺序依次为低碳 (C₂ - C₅) 烷烃 (34.8%)、低碳 ((C₂ - C₅) 烯烃 (15.3%)、高碳 (C₆ - C₁₂) 烷烃 (14.6%)、苯系物 (11.4%)、高碳 (C₆ - C₁₂) 烯烃 (8%)、卤代烃 (7.9%)、含氧 VOCs (4.8%),炔烃 (0.7%),故低碳烷烃、低碳稀烃、高碳烷烃、苯系物和高碳烯烃是独山子地区 TVOCs 中主要的五类 VOCs,其浓度之和占 TVOCs 浓度的 84.1%。

2013—2015 年 3 a 间 TVOCs 年均浓度呈现

表 2 屯市 VOCs 中不同种类 VOC 的浓度情况 / ppbv
Tab.2 Percentage distribution of different VOCs contents in TVOCs in Kuitun City in 2013—2015

序号	VOCs 种类	浓度均值			平均	变幅 / %
		2013 年	2014 年	2015 年		
1	C ₂ - C ₅ 烷烃	26.2	26.5	22.1	25.0	-15.6
2	C ₂ - C ₅ 烯烃	12.6	10.7	9.8	11.0	-22.2
3	C ₆ - C ₁₂ 烷烃	11.9	11.2	8.4	10.5	-29.4
4	C ₆ - C ₁₂ 烯烃	15.9	2.8	0.2	6.3	-98.7
5	炔烃	0.2	0.1	1.1	0.5	450.0
6	苯系物	5.9	9.5	8.7	8.1	47.5
7	含氧(氮) VOCs	3.2	1.6	5.7	3.5	78.1
8	卤代烃	4.7	1.9	10.5	5.7	123.4
9	TVOCs	80.7	66.0	70.8	72.5	-12.3

2014 年下降,2015 年再度回升态势,与 2013 年相比,TVOCs 年均浓度降幅为 12.3%。其中低碳 (C₂ - C₅) 烷烃年均浓度下降 15.6%;低碳烯烃 (C₂ - C₅) 下降 22.2%;高碳 (C₆ - C₁₂) 烷烃下降 29.4%;高碳 (C₆ - C₁₂) 烯烃下降 98.7%;但苯系物上升 47%;含氧 VOCs 上升 78.1%;卤代烃上升 123.4%;炔烃浓度上升 450%。说明石化基地 VOCs 中浓度烷烃和烯烃浓度下降明显,苯系物、含氧 VOCs、卤代烃、炔烃等有毒有害类 VOCs 浓度升高显著。

从图 2 可知,2013 年、2014 年奎屯市各类 VOCs 浓度占比较接近,2015 年各类 VOCs 浓度占比发生较大变化,当地说明 VOCs 结构发生明显转变。2015 年奎屯市各类 VOCs 浓度占 TVOCs 浓度的百分比发生明显改变,大小顺序依次为低碳 (C₂ - C₅) 烷烃 (31.6%)、卤代烃 (15%)、低碳 (C₂ - C₅) 烯烃 (14%)、苯系物 (12.4%)、高碳 (C₆ - C₁₂) 烷烃 (12%)。故低碳烷烃、卤代烃、低碳烯烃、苯系物和高碳烷烃是独山子地区 TVOCs 中主要的五类 VOCs,其浓度之和占 TVOCs 浓度的 85%。这与独山子石化区工艺生产所用的原辅材料和化工产品基本一致。

2.2 四季浓度水平及变化

奎屯市大气 VOCs 的冬、春、夏、秋季平均浓度水平分别为 (80.2 - 130.2) ppbv、(42.4 - 96.2) ppbv、(43.2 - 62.2) ppbv、(44.6 - 100.9) ppbv。冬季 VOCs 浓度最高,秋季次之,春季再次、夏季较低,这与香港、北京、上海等地的季节变化特征一致。

chinaXiv:201903.00145v1

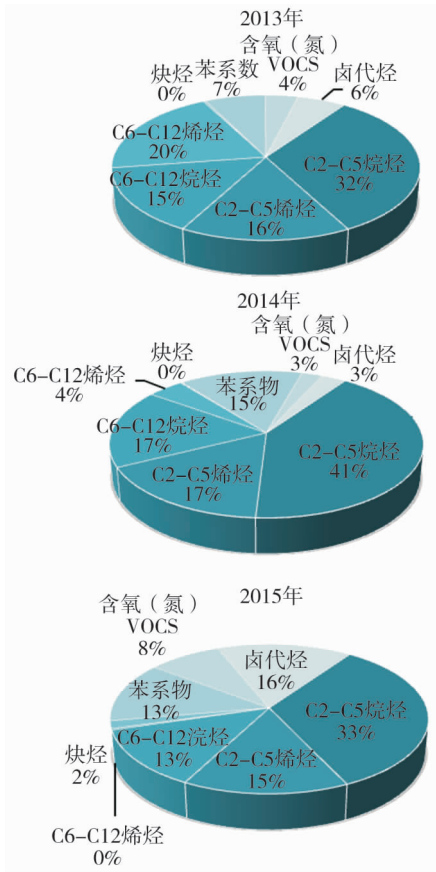


图2 2013—2015年奎屯市TVOCs中不同类VOCs含量百分比分布图

Fig. 2 Percentage distribution of different VOCs contents in TVOCs in Kuitun City in 2013 – 2015

以2013年为例,大气中低碳烷烃、低碳烯烃和TVOCs的季节分布特征均为冬季>秋季>春季>夏季,其中冬季浓度均值分别为夏季的3.2倍、2.2倍、2.6倍。高碳烷烃、苯系物、卤代烃为冬季浓度均值为夏季的1.4倍,高碳烯烃冬季浓度均值为夏季的22.6倍,当地冬季大气污染严重与此密切相关。与前两年相比,2015年奎屯市大气中卤代烃、苯系物、含氧(氮)VOCs的百分含量明显提升,其中苯系物占比12%,夏季为9.4%,冬季为17.7%,升幅为3.7个百分点;卤代烃占比15.6%,夏季为22.9%,升幅为12.7个百分点,为12.2%;含氧(氮)VOCs占比8.2%,夏季为10.1%,冬季为8.6%,上升4.1个百分点;说明2015年奎屯市大气VOCs有毒有害成分比例大幅提升。由于在各类挥发性有机物中,相同的条件下卤代烃与其它有机物相比,更容易发生光化学反应,因此,从卤代烃夏季含量很高的变化趋势看,奎屯市夏季发生光化学反应的能力不断增强。

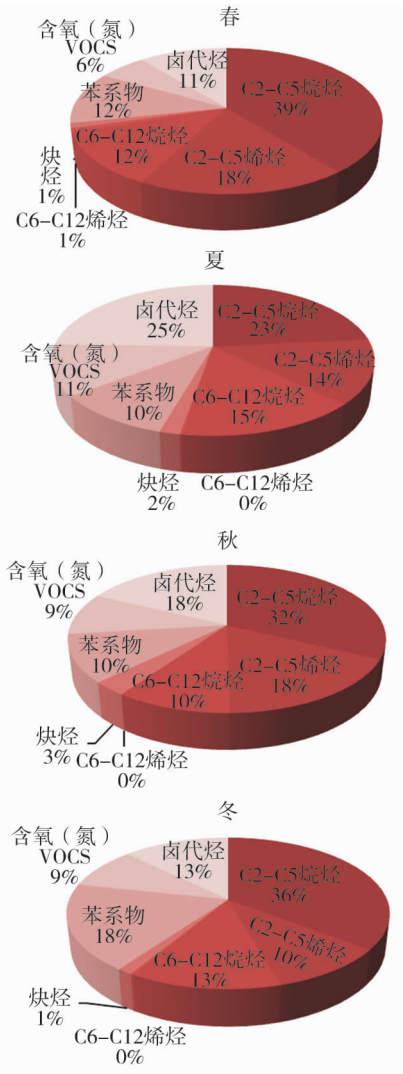


图3 2015年奎屯市不同季节VOCs含量百分比分布图
Fig. 3 Distribution of VOCs content in different seasons in Kuitun City in 2015

2.3 月浓度水平及变化

奎屯市大气8类VOCs的月际浓度分布特征,分别如图4所示。图4显示,大气TVOCs的月均浓度呈“W”字型分布,采暖期月份浓度较高。其中2013年1月TVOCs的平均浓度最高,为176 ppbv,这进入采暖期后区域大气扩散条件变差,遇静稳天气造成连续3场大气高污染有关;而7月份的VOCs平均浓度最低,仅为23.6 ppbv,其原因是7月份以偏西风为主,混合层高度高,有利于空气扩散,致使当地VOCs的整体水平较低。

2.4 大气VOCs物种构成特点分析

由于奎屯市大气中VOCs检出的VOC成分高达92种,当地8类大的VOCs还由5~10种不同的VOC物种构成,所以需要进一步探究影响大气环境

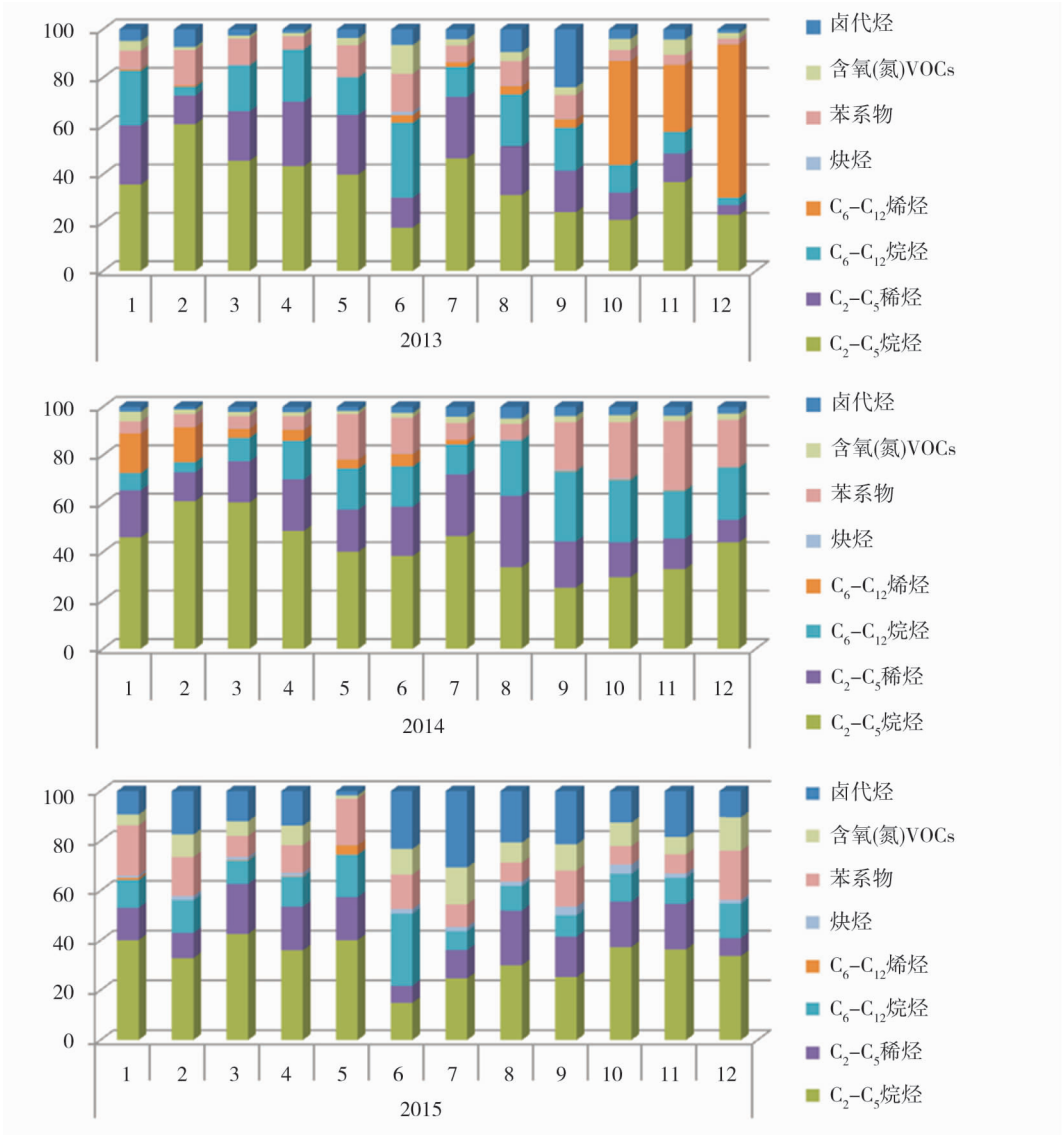


图4 2013—2015 年不同 VOCs 种类浓度的月际分布特征

Fig.4 Monthly distribution characteristics of different VOCs species concentration in 2013—2015

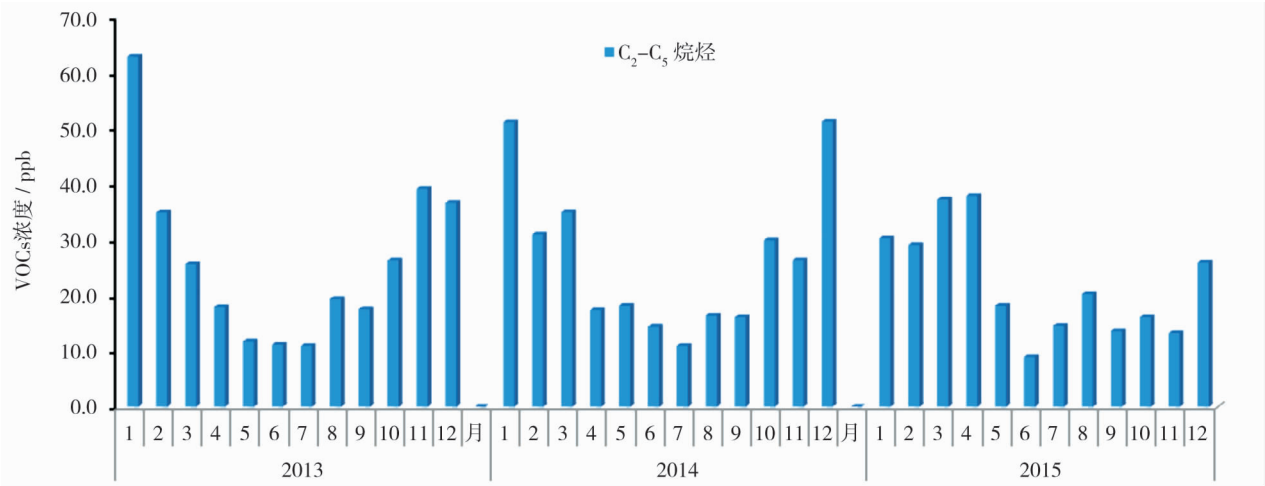


图5 2013—2015 年奎屯市 TVOCs 浓度的月际分布特征

Fig.5 Monthly distribution characteristics of TVOCs concentration in Kuitun City in 2013—2015

表 3 奎屯市大气中 VOCs 中主要 VOC 种类及浓度 / 单位:ppbv
Tab.3 Major VOC species and concentrations in VOCs in Kuitun / ppbv

排序	2013 年		占比 / %	2014 年		占比 / %	2015 年		占比 / %
	主要 VOCs 物种	浓度 / ppbv		主要 VOCs 物种	浓度 / ppbv		主要 VOCs 物种	浓度 / ppbv	
1	十二烷	15.7	18.4	乙烷	7.2	10.3	乙烷	7.0	9.6
2	乙烷	6.1	7.2	正戊烷	6.0	8.5	正丁烷	5.7	7.8
3	正戊烷	5.4	6.3	2-乙基甲苯	4.8	6.8	乙炔	5.4	7.4
4	异丁烷	3.6	4.2	丙烷	3.6	5.1	乙烯	3.7	5.0
5	异戊烷	3.4	4.1	异戊烷	3.5	5.0	丙烷	3.1	4.2
6	丙烷	3.4	4.0	异丁烷	3.2	4.6	异丁烷	2.8	3.8
7	顺-2-丁烯	3.3	3.8	顺-2-丁烯	3.1	4.5	丙醛	2.7	3.6
8	环戊烷	2.7	3.1	1-戊烯	2.9	4.1	丙酮	2.7	3.6
9	1-戊烯	2.6	3.0	十二烷	2.8	4.0	异戊烷	2.6	3.6
10	异戊二烯	2.1	2.5	环戊烷	2.4	3.4	四氯化碳	2.5	3.4
11	正丁烷	2.1	2.5	苯乙烯	2.2	3.2	顺-2-丁烯	2.2	3.0
12	正庚烷	2.1	2.5	正庚烷	2.2	3.2	丙烯	2.2	3.0
13	1,2-二溴乙烷	2.0	2.3	正丁烷	2.2	3.1	正戊烷	2.2	3.0
14	反-2-戊烯	1.8	2.2	反-2-丁烯	2.1	3.0	乙腈	1.8	2.5
15	十一烷	1.6	1.9	十一烷	1.8	2.6	正己烷	1.7	2.3
TVOCs		80.7		TVOCs	66.0		TVOCs	70.8	

表 4 我国与美国典型污染城市挥发性
芳香烃组分浓度对比 / ppbv

Tab.4 Comparison of volatile aromatic hydrocarbon
concentrations in typical polluted cities in China and the
United States / ppbv

城市/年份	苯	甲苯	乙基苯	间/对-二甲苯	邻-二甲苯	1,2,4-三甲苯
洛杉矶(1979)	5.99	11.69	2.28	4.59	1.89	1.89
圣路易(1980)	1.41	1.49	0.60	0.99	0.30	0.39
斯坦丁(1984)	4.39	7.39	2.70	2.61	0.60	2.89
匹兹堡(1981)	4.98	3.91	0.81	1.59	0.69	1.00
芝加哥(1981)	2.60	4.60	0.81	1.59	0.69	0.79
珠江三角洲(2002)	2.60	9.41	1.59	0.90	0.81	0.59
广州(2005)	2.75	10.02	1.19	3.03	1.16	0.45
上海(2006)	10.04	32.81	12.04	10.50	8.36	1.56
北京(2002-2003)	2.35	3.32	0.51	0.92	0.32	0.26
北京(2006)a	2.15	2.49	0.75	1.08	0.44	0.30
北京(2006)b	14.43	19.44	8.69	16.35	6.21	
北京(2007,本文)	11.12	11.52	5.06	6.53	2.75	3.00
独山子(2015)	4.67	1.21	0.91	0.31	0.26	0.1

的具体成分,筛选结果见表 3。

从表 3 可见,2014 年以后,奎屯市大气中 VOCs 中浓度较高的组分发生改变,新增 2-乙基甲苯、苯乙烯、反-2-丁烯 3 种物质,有害成分比重增大;2015 年,奎屯市大气中 VOCs 中浓度较高的组分明显改变,新增乙炔、乙烯、丙醛、丙酮、四氯化碳、丙烯、乙腈、正己烷 8 种物质,VOCs 主要成分构成发生巨大变化,需要进行 VOCs 排放源调查和变更 VOCs

表 5 我国与美国典型污染城市低分子
碳氢化合物组分浓度对比 / ppbv

Tab.5 Comparison of low molecular hydrocarbon
fractions in typical polluted cities in China and the
United States / ppbv

城市(年份)	丙烷	异丁烷	正丁烷	正戊烷	异戊烷	正己烷	丙烯
39 个美国城市平均值(1984-1986)	7.78	3.84	10.08	4.38	9.10	-	2.62
悉尼(1982)	5.89	4.89	7.42	4.99	9.00	2.10	7.39
东京(2000)	4.00	1.22	2.19	1.39	1.90	1.31	0.47
大孤阪(1993)	4.67	3.01	6.11	2.00	3.50	1.00	0.70
布达佩斯(1998)	4.39	2.97	4.72	5.20	9.10	5.00	3.32
广州(2002)	1.39	1.75	2.32	0.41	2.61	0.80	2.39
广州(2005)	11.29	4.48	6.31	1.76	3.81	1.24	2.36
上海(2006)	12.76	3.87	7.19	6.98	9.88	4.50	2.79
北京(2002-2003)	2.83	1.83	2.61	1.29	-	1.00	1.86
北京(2006)	1.40	1.57	1.74	1.15	2.43	1.11	0.40
北京(2006)	16.07	10.02	13.46	16.65	17.70	3.42	8.88
北京(2007,本文)	11.15	8.62	1.46	6.24	13.36	4.35	7.51
独山子(2014-2015)	3.6	3.3	5.2	5.9	3.4	1.1	2.1

排放源清单。

由于奎屯市处于独山子区北侧,独山子石化基地拥有包括 1 000 万 t 蒸馏、200 万 t 加氢裂化等 10 套炼油装置,100 万 t 乙烯、90 万 t 聚乙烯、55 万 t 聚丙烯等 11 套化工装置,其中生产聚乙烯和乙烯的原料均包括乙烷和乙炔,同时乙烷、乙烯、乙炔 3 种 VOC 中乙烯的化学性质最活泼,在大气中最不稳

定,所以该区域大气中具有较高浓度的乙烷和乙炔,而乙烯浓度相对较低,但 2015 年乙烯浓度大幅提升,建议结合 2015 年特殊厄尔尼诺气候影响进行分析研究。与其他区域 VOCs 浓度相比,奎屯市大气中挥发性芳烃浓度并不高,但低分子碳氢化合物浓度偏高(表 4、表 5)。

本文将奎屯市的年均值与北京、上海、广州等夏季典型研究时段(臭氧浓度较高时段)进行比较,会存在一定误差,考虑奎屯市冬季 VOCs 浓度值是年均值 1.5 倍、冬夏 VOCs 浓度相差 3 倍左右(表 6),可以认为新疆奎屯市大气挥发性污染物浓度水平整体偏高。

表 6 奎屯市冬季和年均 VOCs 种类浓度比较 / ppbv
Tab.6 Comparison of VOCs concentration in Kuytun City in winter and average year

VOCs 种类	2013 年			2014 年			2015 年		
	冬季	年均	相差	冬季	年均	相差	冬季	年均	相差
C ₂ ~ C ₅ 烷烃	44.8	26.2	1.7	44.4	26.9	1.7	28.4	23.7	1.2
C ₂ ~ C ₅ 烯烃	18.7	12.6	1.5	12.8	11.1	1.1	8.1	10.6	0.8
C ₆ ~ C ₁₂ 烷烃	15.6	11.9	1.3	11.7	11.7	1.0	10.2	8.6	1.2
C ₆ ~ C ₁₂ 烯烃	33.7	15.9	2.1	8.5	2.9	2.9	0.2	0.1	2.1
炔烃	0.2	0.2	1.0	0.0	0.1	0.4	1.1	1.2	0.9
苯系物	8.3	5.9	1.4	10.4	9.7	1.1	14.8	8.8	1.7
含氧(氮) VOCs	3.8	3.2	1.2	2.7	1.6	1.7	7.2	6.2	1.2
卤代烃	5.1	4.7	1.1	2.1	1.9	1.1	10.2	11.5	0.9
TVOCs	130.2	80.7	1.6	92.7	66.0	1.4	80.2	70.8	1.1

3 结论

(1) 奎屯市 TVOCs 浓度的年均值范围 66.0 ~ 80.7 ppbv,低碳(C₂ - C₅)烷烃、低碳(C₂ - C₅)烯烃、高碳(C₆ - C₁₂)烷烃、高碳(C₆ - C₁₂)烯烃、炔烃、苯系物、含氧 VOCs、卤代烃的浓度 3 年均值分别为 25 ppbv、11 ppbv、10.5 ppbv、6.3 ppbv、0.5 ppbv、8.1 ppbv、3.5 ppbv、5.7 ppbv。其中低碳烷烃、低碳烯烃和高碳烷烃为主要的三类 VOCs。

(2) 奎屯市各类 VOCs 浓度占 TVOCs 浓度的百分比大小顺序依次为低碳(C₂ - C₅)烷烃(34.8%)、低碳(C₂ - C₅)烯烃(15.3%)、高碳(C₆ - C₁₂)烷烃(14.6%)、苯系物(11.4%)、高碳(C₆ - C₁₂)烯烃(8%)、卤代烃(7.9%)、含氧 VOCs(4.8%),故低碳烷烃、低碳烯烃、高碳烷烃、苯系物和高碳烯烃是奎屯市 TVOCs 中主要的五类 VOCs,其浓度之和占 TVOCs 浓度的 84.1%。

(3) 不同类 VOCs 浓度的季节分布特征不同。TVOCs 和低碳烷烃、低碳烯烃的季节分布特征均为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,其中冬季浓度均值分别为夏季的 3.2 倍、2.2 倍、2.6 倍。高碳烷烃、苯系物、卤代烃为冬季浓度均值为夏季的 1.4 倍,高碳烯烃冬季浓度均值为夏季的 22.6 倍。与其他城市相比,考虑奎屯市冬季浓度值是年均值 1.5 倍、冬夏

VOCs 浓度相差 3 倍左右,新疆奎屯市大气挥发性污染物浓度水平整体是偏高。

(4) 不同类 VOCs 的浓度月际分布特征存在明显差异,奎屯市大气 TVOCs 的月均浓度呈“W”字型分布,大部分 VOCs 表现出秋冬季月份(1 ~ 3 月和 9 ~ 2 月)浓度偏高,尤其是 1 月份,夏季(7 ~ 8 月)浓度偏低,但卤代烃和含氧 VOCs 除外,夏季 6 月份浓度也较高。

(5) 近 3 年,奎屯市大气中 VOCs 及其各组分含量发生的变化较大,与前两年相比,2015 年奎屯市大气中卤代烃、苯系物、含氧(氮) VOCs 的百分含量明显提升,其中苯系物占比 12%,上升 3.7 个百分点;卤代烃占比 15.6%,升幅为 9.9 个百分点;含氧(氮) VOCs 占比 8.2%,上升 4.1 个百分点,说明 2015 年奎屯市大气 VOCs 有毒有害成分比例大幅提升。由于在各类挥发性有机物中,相同的条件下卤代烃与其它有机物相比,更容易发生光化学反应,因此,从卤代烃夏季含量很高的变化趋势看,奎屯市夏季发生光化学反应的能力不断增强。

参考文献(References)

[1] 王红丽,陈长虹,黄成,等.上海市城区春节和“五一节”期间大气挥发性有机物的组成特征[J].环境科学学报,2010,30(9): 926 - 934. [WANG Hongli, CHEN Changhong, HUANG Cheng, et

chinaXiv:201903.00145v1

- al. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the Chinese Spring Festival and International Labour Day in the urban area of Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1749 – 1757.]
- [2] 王雪松, 李金龙. 人为源排放 VOC 对北京地区臭氧生成的贡献[J]. *中国环境科学*, 2002, 2(6): 501 – 505. [WANG Xue-song, LI Jinlong. The contribution of anthropogenic hydrocarbons to ozone formation in Beijing areas [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(6): 501 – 505.]
- [3] SCHNEIDEMEYER Erika VON, CHRISTIAN Paul S MONKS, PLASS-DUELMER. Global comparison of VOC and CO observations in urban areas [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44: 5053 – 5064.
- [4] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(1): 54 – 62. [XIE Xin, SHAO Min, LIU Yin, et al. The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(1): 54 – 62.]
- [5] 赵建国, 罗红成, 黄碧纯, 等. 广州市工业挥发性有机物排放特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(2): 96 – 101. [ZHAO Jianguo, LUO Hongcheng, HUANG Bichun, et al. Pollution characteristics of VOCs in the atmosphere of industrial district in Guangzhou [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(2): 96 – 101.]
- [6] 徐志强. 上海市徐汇区大气中挥发性有机物的组成及变化特征[J]. *环境与职业医学*, 2012, 29(3): 154 – 158. [XU Zhiqiang. Composition and changes of volatile organic compounds in the atmosphere of Xuhui District, Shanghai [J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2012, 29(3): 154 – 158.]
- [7] 费金岩, 朱焕山. 老工业区大气中挥发性有机物的分布和组成特征[J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(5): 124 – 127. [FEI Jin-yan, ZHU Huanshan. Distribution and composition of ambient volatile organic compounds in old industry city [J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(5): 124 – 127.]
- [8] 徐锋, 钱晓曙, 孙志刚, 等. 绍兴市某工业区大气中挥发性有机物污染状况的研究[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(2): 45 – 47. [XU Feng, QIAN Xiaoshu, SUN Zhigang, et al. Studys on volatile organic compounds pollution in the atmosphere of some industrial district of Shaoxing City [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(2): 45 – 47.]
- [9] 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 等. 济南市夏季环境空气 VOCS 污染特征研究[J]. *环境科学*, 2013, 33(10): 3656 – 3661. [LIU Zechang, ZHANG Fan, HOU Lujian, et al. Pollution characteristics of VOCs in ambient air of Ji'nan City in summer [J]. *Environmental Science*, 2013, 33(10): 3656 – 3661.]
- [10] 朱丽波, 徐能斌, 应红梅, 等. 宁波市环境空气中 VOCs 污染状况及变化趋势分析[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(5): 24 – 28. [ZHU Libo, XU Nengbin, YING Hongmei, et al. Pollution status and trend analysis of volatile organic compounds in the ambient air of Ningbo City [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(5): 24 – 28.]

Annual changes of concentration level and the kinds of VOCs in Kuitun City

GUO Yu-hong¹, ZHU Qiao-qiao^{1,2,3}, YANG Chun¹, YANG Rong-jiang⁴, GU Chao¹,
ZHANG Xiao-xiao⁵, LIU wen-jiang⁵, TIAN Qin⁴

(1 *Xinjiang Environmental Monitor Centre, Ministry of Environment Protection, Urumqi 830011, Xinjiang, China*;
2 *Zhejiang Economic Information Center (Zhejiang Center for Climate Change and Low-carbon Development Cooperation), Hangzhou 310006, Zhejiang, China*; 3 *Postdoctoral Station of Environmental Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China*; 4 *Kuitun Environmental Monitoring Station, Kuitun 833200, Xinjiang, China*;
5 *State Key Laboratory of Desert and Oasis Ecology, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, Xinjiang, China*)

Abstract: To find the real-time concentrations and temporal distribution of volatile organic compounds (VOCs) in Kuitun Xinjiang, China, VOCs were observed by using online gas chromatograph on a roof of a building which was 20 meters high during 2013 to 2015. The results show that the range of annual average concentration of total VOCs (TVOCs) in Kuitun is from 64.8 to 82.8 ppbv, and the main classes of VOCs are light alkanes, light olefins, high alkanes, benzene series and high olefins, which total concentration accounted for 84.1% of TVOCs. The concentration of VOCs in winter was 1.5 times more than the annual average, and differs by 3 times higher than that in summer. Compared with other cities, the concentration level of VOCs in Kuitun is higher as a whole. Compared with the last two years, the percentages of halohydrocarbon, benzene series and oxygen (nitrogen) VOCs in air was obviously increased by 15.6%, 6.5% and 5.9% respectively in 2015, so did the proportion of poisonous and harmful compositions of VOCs in air. Due to the easier photochemical reaction of halohydrocarbon than other organic matters under the same conditions, the ability of photochemical reaction has been increased with Constantly from the change trend point of view about the high content of halohydrocarbon in summer.

Key words: VOCs; kinds; concentration level; annual change; characteristic